

PARTIAL ENGLISH TRANSLATION of
Japanese Patent Laid-Open No. Sho 56-147868

(Page 480, lower right column, line 9 to page 485, upper left column, line 4)

Preparation Example 2. The same flask as in Preparation Example 1 was charged with 8 parts of methyl methacrylate, 5 parts of styrene, 15 parts of itaconic acid, 1 part of benzoyl peroxide, 1 part of laurylmercaptan, 50 parts of diacetone alcohol, and 20 parts of ethylene glycol, and the components were polymerized for 6 hours while passing nitrogen gas therethrough. The resulting polymer had a molecular weight of about 30,000.

A polymer was obtained hereinbelow from the following raw materials in the same manner as in Preparation Example 2.

(OMITTED)

Preparation Example 6.

Styrene	5 parts
Monoethyl itaconate	5 parts
Methacrylic acid	10 parts
2-Ethylhexyl methacrylate	10 parts
Benzoyl peroxide	1 part
Thiomalic acid	1 part
n-Propyl alcohol	48 parts
Ethylene glycol	20 parts
(Molecular weight: about 8,000)	

(OMITTED)

Example 2

A recording liquid having the following composition was formulated in the same manner as in Example 1, and T₁ to T₅ were studied in the same manner as in Example 1. All these recording liquids were excellent in recording ability.

(OMITTED)

Recording Liquid C

Copper phthalocyanine blue pigment	8 parts by weight
Polymer dispersant (polymer obtained in Preparation Example 6)	10 parts by weight
N-methyl morpholine	1 part by weight
Sodium oleoyl methyl taurate (DIAPON T, manufactured by NOF)	0.08 parts by weight
Ethylene glycol	10 parts by weight
Water	19 parts by weight

All the components mentioned above were dispersed with a ball-mill for about 15 hours. Thereafter, 1 part of ethylene glycol and 40 parts of water were added thereto, and the mixture was dispersed for additional 30 minutes until the pigment concentration was about 10%, to give a blue pigment dispersion.

Further, this dispersion was centrifuged to remove particles that were not dispersed, to give a recording liquid (viscosity: about 4.5 cps).

1. 特開昭 56-147868

(21)Application number : 55-051896 (71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 17.04.1980 (72)Inventor : OOTA NORIYA
SAKAEDA TAKESHI
YANO YASUHIRO
MATSUFUJI YOJI
HARUTA MASAHIRO

(54) RECORDING SOLUTION

(57)Abstract:

PURPOSE: A recording solution for ink jetting satisfying emerging stability, grabbing properties, clarity, water resistance, and light resistance simultaneously, obtained by dispersing finely divided particles of pigment into an aqueous medium containing a high polymer dispersant and an anionic surface active agent.

CONSTITUTION: (A) A high polymer dispersant (a polymer consisting of both preferably 25~40wt% hydrophilic structural part and a hydrophobic structural part, having a molecular weight 5,000~100,000) is blended with (B) an anionic surface active agent (c.g., sodium dodecylbenzenesulfonate, etc.), (C) pigment (preferably in aqueous paste state immediately after preparation) and (D) water or an aqueous medium of water and a water-soluble organic solvent, e.g., diethylene glycol, etc., the blend is ground, the adjusted to a viscosity 3~10cps. Preferably 100pts.wt. pigment is used with 10~150pts.wt. component A and 0.5W20pts.wt. component B, and 3~30wt% pigment, 20~50wt% water, and 20~70wt% organic solvent are used based on total amount of the recording solution.

EFFECT: Having low smell and toxicity, and improved safety, c.g., inflammability, etc.

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—147868

⑬ Int. Cl.³
C 09 D 11/00

識別記号
1 0 1

庁内整理番号
7455—4 J

⑭ 公開 昭和56年(1981)11月17日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 10 頁)

⑮ 記録液

⑯ 特 願 昭55—51896
⑰ 出 願 昭55(1980)4月17日
⑱ 発 明 者 太田徳也
東京都大田区下丸子3丁目30番
2号キャノン株式会社内
⑲ 発 明 者 米田毅
東京都大田区下丸子3丁目30番
2号キャノン株式会社内
⑳ 発 明 者 矢野泰弘
東京都大田区下丸子3丁目30番

2号キャノン株式会社内
㉑ 発 明 者 松藤洋治
東京都大田区下丸子3丁目30番
2号キャノン株式会社内
㉒ 発 明 者 春田昌宏
東京都大田区下丸子3丁目30番
2号キャノン株式会社内
㉓ 出 願 人 キャノン株式会社
東京都大田区下丸子3丁目30番
2号
㉔ 代 理 人 弁理士 丸島儀一

明 細 書

1. 発明の名称

記 録 液

2. 特許請求の範囲

少なくとも顔料、高分子分散剤、陰イオン性界面活性剤を含有する水性媒体からなることを特徴とする記録液。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、記録液を記録ヘッドの吐出オリフイスから吐出させ、液滴として飛翔させて記録を行う、所謂、インクジェット記録方法に適用される顔料系記録液に関する。

現在知られる各種記録方式の中でも、記録時に騒音の発生がほとんどないノンインパクト記録方式であつて、且つ、高速記録が可能であり、しかも、普通紙に特別の定着処理を必要とせず、極めて有用な記録方式であると認められている。インクジェット記録法に就いては、これ迄にも様々な方式が提案され、改良が加えられて商品

化されたものもあれば、現在もなお、実用化への努力が続けられているものもある。

このインクジェット記録法は、インクと称される記録用液体の小液滴(droplet)を種々の作用原理で飛翔させ、それを紙等の被記録部材に付着させて記録を行なうものである。そして、このインクジェット記録法に於いては、いくつかの液滴形成方式が採用されている。その一例を第1図に示す。

即ち第1図の装置はピエゾ振動子を有する記録ヘッド部に記録信号を与え、該信号に応じて記録液の液滴を発生させて記録を行なうものである。第1図において、1は記録ヘッドで、ピエゾ振動子2a、振動板2b、記録液の流入口3、ヘッド内の液室4及び吐出口(吐出オリフイス)5を有している。液室4内には貯蔵タンク6に貯えられた記録液7が、供給管8によつて導入されている。尚、供給管8の途中には場合によつて、ポンプ或いはフィルター等の中間処理手段9が設けられることもある。そしてピ

エゾ振動子2aには、信号処理手段(例えばパルス変換器)10によつて記録信号Sからパルスに変換された信号が印加され、該信号に応じて液室4内の記録液に圧力変化が生ずる。その結果、記録液7は吐出オリフィス5から液滴11となつて吐出し、被記録材12の表面に記録が行なわれる。

又、上記の装置以外にも種々のタイプの装置が知られており、例えば、第2図に示す様に、第1図の変形例として液室4をノズル状にし、その外周部に円筒状のピエゾ振動子を設置した装置がある(この装置に於ける液滴の発生機構は、本質的に第1図に示した装置と同じである)。又、帯電した液滴を連続的に発生させ該液滴の一部を記録に使用する装置。或いは又、記録ヘッドの室内の記録液に記録信号に対応した熱エネルギーを与え、該エネルギーにより液滴を発生させる装置等も知られている。

その1例を第3-a図、第3-b図、第4図に示す。

たマルチヘッドの外観図を示す。該マルチヘッドはマルチ溝26を有するガラス板27と、第3-a図に説明したものと同様な発熱ヘッド28を接合してつくられている。

なお、第3-a図は、記録液流路に沿つたヘッド13の断面図であり、第3-b図は第3-a図のA-B線での切断面である。

叙上のインクジェット記録法に適用するインクは基本的に染料とその溶媒とから組成されるものであり、その記録液物性は、前記染料固有の性質に左右されるところが大である。従つて、従来、主として水溶性の染料を含む記録液を用いたインクジェット記録を行なつた場合、得られた記録画像が、水溶性染料の物性に左右されると言う欠点があつた。又、この様な水溶性染料を含んだ記録液自体の保存安定性も然程高くない。そこで最近では、この様な染料系の記録液に代えて、顔料系記録液をインクジェット記録方式に適用する試みが為されている。この

ヘッド13は記録液を通す溝14を有するガラス、セラミックス、又はプラスチック板等と、感熱記録方式に用いられる発熱ヘッド15(図では薄膜ヘッドが示されているが、これに限定されるものではない)とを接合して得られる。発熱ヘッド15は酸化シリコン等で形成される保護膜16、アルミニウム電極17-1, 17-2、ニクロム等で形成される発熱抵抗体層18、蓄熱層19、アルミナ等の放熱性の良い基板20より成つている。

インク21は吐出オリフィス22まで来ており、圧力Pによりメニスカス23を形成している。

今、電極17-1, 17-2に電気信号が加わると、発熱ヘッド15のnで示される領域が急激に発熱し、ここに接しているインク21に気泡が発生し、その圧力でメニスカス23が突出し、記録液21が吐出オリフィス22より記録小滴24となり、被記録材25に向つて飛翔する。第4図には第3-a図に示すヘッドを多数並べ

顔料系の記録液には、得られた記録画像の耐光性や耐水性が、上記染料系の記録液による画像に較べて極めて良好であると言う利点が認められる。しかしながら、顔料は記録液媒体に不溶性であるが故に、それを記録液に微分散する上で高度な技術を要すると共に、その分散安定性を高めることは、非常に困難なものである。にも拘らず、インクジェット記録方法に就いては、用いる記録液に対して、

吐出条件(圧電素子あるいは発熱ヘッドの駆動電圧、駆動周波数、吐出オリフィスの形状と材質、吐出オリフィス径等)にマッチングした液物性(粘度、表面張力、電導度等)を有していること。

長期保存に対して安定でインクジェット装置の目詰まりを起さないこと。

被記録材(紙、フィルム等)に対して定着が速く且つ確実であつて、しかもドットの周辺が滑らかでにじみの小さいこと。

形成された記録画像の色調が鮮明で濃度が高

いこと。

形成された記録画像の耐水性・耐光性が優れていること。

記録液周辺材料（収容器、連結チューブ、シール材等）を侵さないこと。

臭気、毒性が少なく、引火性等の安全性に優れたものであること、等の諸特性を備えることが要望される。しかし、上記の様な諸特性を同時に満足させることは相当に困難である。前記した従来技術は、この点で、未だ、不満足なものであつた。

本発明は、前述した従来技術の欠点を除き、吐出安定性、長期保存安定性、定着性、画像の濃度、鮮明度、耐水性、耐光性を同時に満足し、更には臭気、毒性がなく、引火性等の安全性に優れた実用性の高い記録液を提供することを目的とするものである。

而して、斯かる本発明の記録液は、高分子分散剤および陰イオン性界面活性剤を含む水性媒体中に顔料微粒子を分散して成ることを特徴と

特性は吐出安定性に大きく拘る問題で非常に重要である。

一方、被記録体への記録に於る定着性も重要である。即ち、インクジェット記録方法は高速記録が特徴で、記録液滴は連続的に被記録体上に付着し、しかも極めて速い速度で付着し画像を形成する。高速で記録された画像が未定着で手にされると、未定着の記録液による手あるいは被記録体の汚れの原因となる。更に被記録体上に於いて未定着の記録液滴上へ後から別の記録液滴が高速度で飛翔して衝突すると、該液滴の飛び散り等を生じ被記録体を汚すことになる。この問題はカラー画像形成に於いて非常に重要となり、記録液の定着性は従来の染料系記録液に無い問題を有している。

そこで、本発明に於いては、斯る問題を解決するために、分散媒の第1成分として高分子分散剤を用い、その第2成分として陰イオン性界面活性剤を用い、更にその第3成分として水性媒体を使用する。この分散媒は約1~20CPSの粘

するものである。

ここで、本発明に於る顔料系記録液に就いて詳細に説明する。

顔料粒子は水等の溶媒中に溶解しない為、それを単に記録溶媒中に混合分散しても、直ちに凝集や沈降を生じて、溶媒から分離するので、実用可能な記録液を組成することはできない。従つて、この様な顔料系の記録液を組成する際には、顔料粒子に対する良好な分散媒が必要とされる。特にインクジェット記録方法に適用される場合には顔料粒子が単に安定して分散しているだけではなく、従来の染料系に無い環境の急激な変化に対しても安定でなくてはならない。例えば、圧電素子あるいは発熱ヘッドの駆動に於る衝撃波あるいは急激な温度上昇による熱衝撃等に対し顔料粒子は凝集することなく安定して分散していなければならない。また、記録装置に於いて、記録液が供給系の細管中を流れる場合に管の材質、径に対し安定して円滑に流れ凝集等を引き起してはならない。以上の如き諸

度範囲に於て、極めて安定に顔料粒子を分散させ得る。

上記分散媒の第1成分として使用する高分子分散剤は、親水性構造部分と疎水性構造部分とを共に有する重合体であるならば有効に使用し得る。該重合体としては主に付加重合性ビニル基を有するモノマー（単量体）の重合体であり、カルボン酸基、スルホン酸基、硫酸エステル基等の親水性構造部分が、所定量のアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、イタコン酸モノエステル、マレイン酸、マレイン酸モノエステル、フマル酸、フマル酸モノエステル、ビニルスルホン酸、スルホエチルメタクリレート、スルホプロピルメタクリレート、スルホン化ビニルナフタレン等の α 、 β -不飽和モノマーを用いて重合体構造中に導入される。他方、疎水性構造部分を導入するモノマー単位としては、ステレン、ステレン誘導体、ビニルナフタレン、ビニルナフタレン誘導体、及び α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸の $C_2 \sim C_{11}$ の

脂肪族アルコールエステルが最も望ましい。

又、上記モノマー単位に加えて、例えば、アクリロニトリル、塩化ビニリデン、叙上以外の α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸エステル、酢酸ビニル、塩化ビニル、アクリルアミド、メタクリルアミド、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、N-メチロールアクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミド等を使用することができる。

ところで、本発明に於ては、この重合体を第3成分である水性液体に可溶化するコロイド状に分散させる目的で、重合体の塩を形成することが必要である。上記重合体と塩を形成する相手としては、アルカリ金属であるNa、Kの他、モノー、ジ-或はトリ-（メチルアミン）、モノー、ジ-或はトリ-（エチルアミン）等の脂肪族アミン、モノー、ジ-、或はトリ-（エタノールアミン）、モノー、ジ-、或はトリ-（プロパノールアミン）、メチルエタノールア

ミン、ジメチルエタノールアミン等のアルコールアミンや、モルホリン、N-メチルモルホリン等がある。そして、上記重合体に於ては、親水性構造部分となるモノマー単位の比率が特に重要である。つまり、カルボキシル基、スルホン酸基、或は硫酸エステル基等の親水性構造部分となるモノマー単位の重量比が略々、40重量%を超えると、その重合体の顔料粒子に対する吸着性が低下して顔料粒子の分散安定性を悪化させる。逆に2重量%以下になると重合体自身の水性液体への溶解性が低下して、この重合体が顔料粒子と共に水性液体中で凝集したり、沈降するようになる。そこで、上記重合体に於ける親水性構造部分の比率として更に好ましい処は、重量比で約25~40%と見られる。又、この重合体は、その分子量が低過ぎると顔料粒子の分散安定性に寄与しないし、逆に、高過ぎるときには、記録液自体の粘度を上げ過ぎ（例えば、20 cps以上）る傾向にある。従つて、本発明に於ては、この重合体の分子量の範囲と

して、約5,000~100,000が望ましい。

斯かる重合体は、以下の如き方法に従つて製造することができる。例えば、必須モノマー成分を所定の割合で混合し、溶液重合法、乳化重合法、懸濁重合法等の方法（必要に応じ、重合調節剤を用いて）により所望の分子量の重合体を合成する。これとは別に、酸無水物、エステル、ニトリル基、水酸基、等を含む重合体を最初に作り、引続きこれ等の基を加水分解、けん化、硫酸エステル化又は、スルホン化することにより事後的に重合体中にカルボキシル基等を導入させる方法もある。又、アミン塩等にする時期はいかなる時でも良く、例えば、前記カルボン酸モノマーのアミン塩を用いて重合する方法、重合後、或は、加水分解等の後にアミン等を加える方法、或は、顔料粒子と混合した後にアミン等を加える等、何れの方法をも採用できる。

上記、重合体（分散剤）の合成例としては、

例1. 攪拌器付きの四つ口セパラブルフラスコに水50部、イソプロピルアルコール30部、

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.5部、過硫酸アンモニウム0.5部を混合し60℃に加熱する。別にスチレン5部、アクリル酸9部、ブチルアクリレート5部の混合液を分液ロートに入れ60分かけて除々に滴下する。滴下終了後、温度を80℃に上げ更に2時間攪拌して重合を行なつた。得られた重合体の分子量は約5万であつた。

例2. 例1と同様のフラスコにメチルメタアクリレート8部、スチレン5部、イタコン酸15部、ベンゾイルパーオキサイド1部、ラウリルメルカプタン1部、ジアセトンアルコール50部、エチレングリコール20部を仕込み、窒素ガスを通じながら6時間重合した。得られた重合体の分子量は約3万であつた。

以下例2と同様の方法で、下記の原料から重合体を得た。

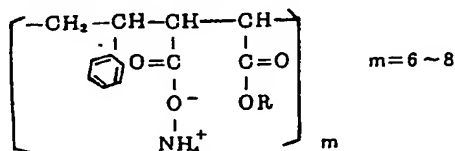
例3.	スチレン	10部
	アクリロニトリル	5 "
	メタクリル酸	10 "

ヒドロキシエチルメタアクリレート	5部
アゾビスイソブチロニトリル	1部
エチレングリコールモノメチルエーテル	19部
ブタノール	50部
(分子量: 約1万5千)	

例 4.	ビニルナフタレン	10部
	ジメチルアミノメタアクリレート	5部
	無水マレイン酸	10部
	メチルエチルケトンパーオキサイド	1部
	イソプロピルアルコール	60部
	トリエタノールアミン	14部
		(分子量: 約2万)

例 5.	スチレン	10部
	無水マレイン酸	10部
	ジエタノールアミン	2部
	アゾビスイソブチロニトリル	1部
	エチルアクリレート	5部
	エチルカルビトール	23部
	エチレングリコールモノメチルエーテル	50部
		(分子量: 約3万)

- d ポリアクリル酸アンモニウム
商品名: ノブコサントRFA〔サンノブコ(株)〕
- e ポリメタクリル酸ナトリウム
商品名: プライマール850〔ローム&ハース(株)〕
- f スチレン-マレイン酸共重合体(モノエステル
アンモニウム塩)
商品名: SMAレジン1440H〔アルコケミカル(株)〕



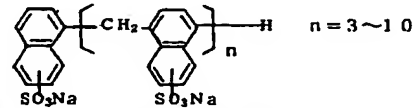
- g PEG
商品名: マクロゴール1500〔日本油脂(株)〕
- h PEG-PPGブロックポリマー
商品名: ユニループ40DP-50B〔日本油脂(株)〕

本発明の記録液に於て、上記高分子分散剤の使用量は、顔料100重量部当り、略々、5~300重量部、更に好ましくは、略々、10~150重量部の範囲とされる。斯かる範囲の上限を超えるとインクの色濃度が低下したり、インクの

例 6.	スチレン	5部
	イタコン酸モノエチルエステル	5部
	メタアクリル酸	10部
	2-エチルヘキシルメタクリレート	10部
	ベンゾイルパーオキサイド	1部
	テオリンゴ酸	1部
	γ-プロピルアルコール	48部
	エチレングリコール	20部
		(分子量: 約8千)

更に、次の如き高分子分散剤も使用可能である。

- a ナフタリンスルホン酸ナトリウムホルマリ
ン縮合物



商品名: デモールN〔花王アトラス(株)〕

- b ジイソブチレン-マレイン酸共重合体

商品名: デモールEp〔花王アトラス(株)〕

- c ポリアクリル酸ソーダ

商品名: ノブコサントR〔サンノブコ(株)〕

粘度が適正値に保たれなくなると言つた不都合がある。又、上記下限を下まわるときには、顔料粒子の分散安定性が不良になる。

本発明の記録液に使用される水性媒体成分としては、水或いは水と水溶性性有機溶剤が挙げられる。

水溶性有機溶剤としては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、iso-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、iso-ブチルアルコール、フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール等のアルコール類; アセトン、メチルエチルケトン、ジアセトンアルコール等のケトン又はケトアルコール類; モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン類; ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類; テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類; 酢酸エチル、安息香酸メチル、乳酸エ

テル、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のエステル類；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、1,2,6-ヘキサントリオール、チオジグリコール等の多価アルコール類；エチレングリコールモノメチル（或いはエチル）エーテル、ジエチレングリコールモノメチル（或いはエチル）エーテル、プロピレングリコールモノメチル（或いはエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノメチル（或いはエチル）エーテル、ジエチレングリコールジメチル（或いはエチル）エーテル等のアルキレングリコールから誘導された低級アルキルモノ或いはジエーテル類；ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等の含窒素環状化合物等を挙げることができる。

これらの多くの溶剤の中でも、記録液に要求される種々の特性の改良の為には、好ましくは

多価アルコール類、或いは多価アルコールのアルキルエーテル類、より好ましくはジエチレングリコール等の多価アルコール類が挙げられる。これらの成分の含有量は、記録液全重量に対して、重量パーセントで、一般には10～70%、そして物性値の温度依存性を小さくする為には好ましくは20～50%の範囲とされる。

又、この時の水の含有量は、記録液全重量に対して、重量パーセントで、5～90%、より好ましくは10～70%、更に好ましくは20～70%の範囲内とされることが望ましい。

次に本発明に於て、顔料分散安定性向上ばかりでなく吐出安定性、定着性の向上に好ましく用いられる陰イオン性界面活性剤としては次のものを挙げることができる。

脂肪酸金属石鹸：オレイン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ヒマシ油カリウム等、市販品としてはFR-14、FR-15、NSソーブ、以上花王アトラス製、ノンサールSN-1、ノンサールTK-1、ノンサールTN-1、以上日本油脂製。

アルキルサルフェート類：ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸アンモニウム、ラウリル硫酸トリエタノールアミン、高級アルコール硫酸ナトリウム等、市販品としてはエマールO、エマール40ペースト、エマールTD、エマールAD、以上花王アトラス製。パーソフトSF、パーソフトSL、シントレッキス、以上日本油脂製。

ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸トリエタノールアミン、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸アンモニウム等、市販品としてはエマール20C、エマール20T、エマール20A、以上花王アトラス製。パーソフトEF、パーソフトSFT、パーソフトELT、以上日本油脂製。

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル硫酸ナトリウム、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム等、市販品としてはネオベレック

ス05、ネオベレックスF-60、ベレックスNB、エマールNC、以上花王アトラス製、ニューレックスペースト、ニューレックスR、ニューレックスRS、以上日本油脂製。

その他、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム、アルキルメチルタウリン酸ナトリウム、等市販品としてはベレックスOT-P花王アトラス製、ラビゾールB-30、ダイヤボンS、ダイヤボンT、ダイヤボンL、以上日本油脂製。

以上の陰イオン界面活性剤の中から特に好ましく用いられるものとしてはドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム、アルキルメチルタウリン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル硫酸ナトリウム等が挙げられる。

上記、陰イオン性界面活性剤の本発明に於る使用量は顔料100重量部に対し0.1～50重量

部であり、好ましくは0.1～30重量部、特に好ましくは0.5～20重量部である。

ところで、本発明に於ける記録液を組成する為の顔料としては、従来公知のものを含めて各種の有機或いは無機顔料が全て使用できる。例えば、アゾ系、フタロシアニン系、キナクリドン系、アンスラキノン系、ジオキサジン系、インジゴ系、チオインジゴ系、ペリノン系、ペリレン系、イソインドレノン系、酸化チタン、カドミウム系、酸化鉄系、カーボンブラック等の顔料を挙げることができる。これ等の顔料は、記録液中での粒径が略々、数百ミリミクロンから数ミクロン程度の微粒子状となり、好ましくは、製造直後の水性ペーストであるのが使用に適する。尚、この顔料の記録液中での好適濃度は、その着色力及び記録液粘度への影響を考慮すると、記録液全重量に対して、重量多で略々3～30%の範囲である。

又、本発明の用いるインクには上記の必須成分のほかに、従来公知の各種添加剤、例えば

塩類、合成及び天然樹脂、各種染料等を併用することも出来る。

本発明に於ける記録液は、叙上の各成分を主体にして組成され、その調製には、各種の方法が採用できる。例えば、上記各成分を配合し、それをボールミル、ローミル、スピードラインミル、ホモミキサー、サンドグラインダー等を用いて混合摩砕する方法を採用する。

尚、顔料の分散工程は、できるだけ顔料が高濃度の状態に於て行ない、分散処理の後、これを水性液体で希釈して記録液の粘度は、最終的に約1～20 cps、好ましくは約3～10 cpsに調整される。

この様にして、調製した記録液は、低粘度域に於て、長期間保存した場合にも、顔料粒子が凝集したり沈降することがない。そして、この記録液は、

- (1) 広範囲の記録液吐出条件（圧電素子の駆動電圧、駆動周波数、吐出オリフィスの形状と材質、吐出オリフィス径等）にマッチングし

た液物性（粘度、表面張力、電導度等）を有している。

- (2) 長期保存に対して安定でインクジェット装置の目詰まりを起さない。
- (3) 被記録材（紙、フィルム等）に対して定着が速く且つ確実であつて、しかもドットの周辺が滑らかでにじみがない。
- (4) 形成された記録画像の色調が鮮明で濃度が高い。
- (5) 形成された記録画像の耐水性・耐光性が優れている。
- (6) 記録液周辺材料（収容器、連結チューブ、シール材等）を侵さない。
- (7) 臭気、毒性が少なく、引火性等の安全性に優れたものである、等の諸特性を備えている。
- ここで実施例を示して本発明を更に詳説する。

実施例 1

銅フタロシアニンプール顔料	10重量部
高分子分散剤（合成例1で得た重合体）	15 "
アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム（ベレックスNBペースト：花王アトラス製）	0.5 "

ジメチルアミノエタノール	1重量部
エチレングリコール	10 "
水	19 "

上記全成分をボールミルで約18時間分散した後、顔料濃度が約10%になる迄、エチレングリコール5部と水40部を加え、更に30分間分散を行ない青色の顔料分散液を得た。更に、この分散液を遠心分離機にかけて、分散していない粒子を除去したものを記録液とした。（粘度：約4cps）

この記録液を用いて、ビエゾ振動子によつて記録液を吐出させるオンデマンド型記録ヘッド（吐出オリフィス径50μ・ビエゾ振動子駆動電圧60V、周波数4KHz）を有する記録装置により、T₁～T₅の検討を行なつたところ、いずれも良好な結果を得た。尚、上記吐出オリフィスの口径としては略々、10μ～200μの範囲から設定することができる。

(T₁) 記録液の長期保存性：記録液をガラス容器に密閉し、-30℃と60℃で6か月間保存

したのちでも不溶分の析出は認められず、液の物性や色調にも変化がなかった。

(T₂)吐出安定性；室温、5℃、40℃の雰囲気中でそれぞれ40時間の連続吐出を行なつたが、いずれの条件でも終始安定した高品質の記録が行なえた。

(T₃)吐出応答性；2秒毎の間歇吐出と3カ月間放置後の吐出について調べたが、いずれの場合もオリフィス先端での目詰りがなく安定で均一に記録された。

(T₄)記録画像の品質；下表列記の被記録材に記録された画像は濃度が高く鮮明であつた。室内光に6カ月さらしたのちの濃度の低下率は1%以下であり、また、水中に1分間浸した場合、画像のにじみはきわめてわずかであつた。

(T₅)各種被記録材に対する定着性；下記の被記録材で印字10秒後印字部を指でこすり画像ずれ・ニジミの有無を判定した、いずれも画像ずれ・ニジミ等がなく優れた定着性を示した。

被記録材	分類	メーカー
銀 環	上 質 紙	山陽国策 パルプ(株)
セブンスター	"	北越製紙(株)
白 牡 丹	中 質 紙	本州製紙(株)
東洋漁紙 No. 4	ノンサイズ紙	東洋漁紙(株)

実施例 2

実施例1と同様の方法により下記の組成の記録液を調合し、又実施例1と同様にT₁~T₅の検討を行なつた。これらはいずれも記録性に優れていた。

又、記録ヘッド内の記録液に熱エネルギーを与えて液滴を発生させ記録を行なうオンデマンドタイプのマルチヘッド(吐出オリフィス径35μ、発熱抵抗体抵抗値150Ω、駆動電圧30V、周波数2KHz)を有する第4図の記録装置を用いて実施例1と同様の検討を行なつたが、優れた結果を得た。

記録液 A

カーボンブラック顔料	10重量部
高分子分散剤(合成例3で得た重合体)	15 "
ジメチルアミノエタノール	1 "
ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム (ペレックスOT-P、花王アトラス製)	0.2 "
エチレングリコール	10 "
水	19 "

上記全成分をボールミルで約18時間分散した後、顔料濃度が約10%になる迄、エチレングリコール1部と水26部を加え更に30分間分散を行ない黒色の顔料分散液を得た。

更に、この分散液を遠心分離機にかけて、分散していない粒子を除去したものを記録液とした。

(粘度；約5 cps)

記録液 B

銅フタロシアニンブルー顔料	15重量部
高分子分散剤(合成例1で得た重合体)	15 "
モルホリン	1 "
ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル硫酸 (エマールNO、花王アトラス製) ナトリウム	1 "
エチレングリコール	5 "

ジエチレングリコール

5重量部

水

19 "

上記全成分をサンドミルで約18時間分散した後、顔料濃度が約10%になる迄、エチレングリコール25部とジエチレングリコール5部と水80部を加え更に30分間分散を行ない青色の顔料分散液を得た。

更に、この分散液を遠心分離機にかけて分散していない粒子を除去したものを記録液とした。

(粘度；約6 cps)

記録液 C

銅フタロシアニンブルー顔料

8重量部

高分子分散剤(合成例6で得た重合体)

10 "

N-メチルモルホリン

1 "

オレオイル・メチルタウリン酸ナトリウム (ダイヤボンT、日本油脂製)

0.08 "

エチレングリコール

10 "

水

19 "

上記全成分をボールミルで約15時間分散した後、顔料濃度が約10%になる迄、エチレングリコール1部と水40部を加え更に30分間

分散を行ない青色の顔料分散液を得た。

更に、この分散液を遠心分離機にかけて分散していない粒子を除去したものを記録液とした。

(粘度：約 4.5 cps)

記録液 D

キナクリドン顔料	8 重量部
高分子分散剤 (合成例 4 で得た重合体)	15 "
ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム (パーソフト EF, 日本油脂製)	0.1 "
ジメチルアミノエタノール	1 "
エチレングリコール	2 "
ジエチレングリコール	8 "
水	20 "

上記全成分をサンドミルで約 2 時間分散した後、顔料濃度が約 7 % になる迄、ジエチレングリコール 5 部と水 30 部を加え更に 30 分間分散を行ない赤色の顔料分散液を得た。

更に、この分散液を遠心分離機にかけて分散していない粒子を除去したものを記録液とした。

(粘度：約 5 cps)

ジエチレングリコール	10 重量部
水	20 "

上記全成分をボールミルで約 10 時間分散した後、顔料濃度が約 10 % になる迄、ジエチレングリコール 20 部と水 30 部を加え更に 30 分間分散を行ない、黄色の顔料分散液を得た。

更に、この分散液を遠心分離機にかけて、分散していない粒子を除去したものを記録液とした。

(粘度：約 3 cps)

4. 図面の簡単な説明

第 1 図及び第 2 図は夫々インクジェット記録装置の模式図である。

第 3-a 図、第 3-b 図は別の記録装置の要部縦断面図および同横断面図である。第 4 図は第 3-a 図、第 3-b 図に図示したヘッドをマルチ化したヘッドの外観斜視図である。

但し、図において

1…記録ヘッド、2 a…ピエゾ振動子、2 b…振動板、3…流入口、4…液室、5…吐出オリフィス、6…貯蔵タンク、7…記録液、8…供

記録液 E

カーボンブラック顔料	18 重量部
高分子分散剤 (合成例 5 で得た重合体)	20 "
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (ニューレックスベースト, 日本油脂製)	0.6 "
ジメチルアミノエタノール	1 "
エチレングリコール	10 "
水	20 "

上記全成分をボールミルで約 10 時間分散した後、顔料濃度が約 8 % になる迄、エチレングリコール 20 部と水 40 部を加え更に 20 分間分散を行ない黒色の顔料分散液を得た。

更に、この分散液を遠心分離機にかけて、分散していない粒子を除去したものを記録液とした。

(粘度：約 8 cps)

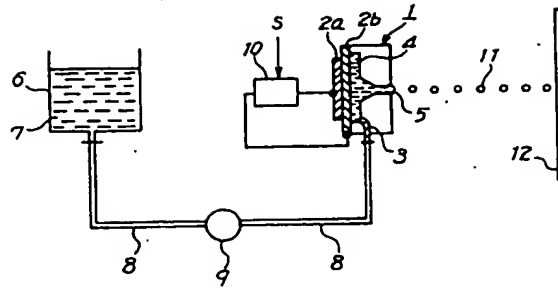
記録液 F

ベンジジンイエロー G	10 重量部
高分子分散剤 ナフタリンスルホン酸ナトリウムホルマリン縮合物 (デモール N, 花王アトラス製)	10 "
ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム (エマール 20 C, 花王アトラス製)	0.03 "

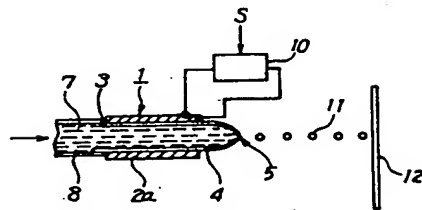
給管、9…中間処理手段、10…信号処理手段、
11…液滴、12・25…被記録材、S…記録
信号、14…液室、15…発熱ヘッド、16…
保護層、17…電極、18…発熱抵抗体層、
19…蓄熱層、20…基板、26…溝である。

特許出願人 キヤノン株式会社
代理人 丸 島 徹 一

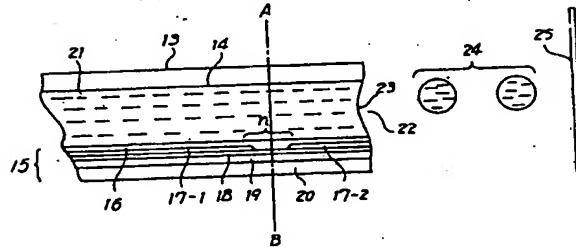
第 1 図



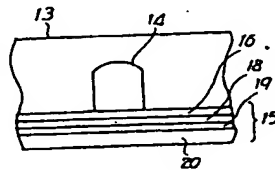
第 2 図



第 3-a 図



第 3-b 図



第 4 図

